

PAT-NO: JP407047232A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07047232 A

TITLE: DENITRATION AGENT AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: February 21, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
TAMURA, TATSUTOSHI  
NAKAJIMA, YOSHIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MEIDENSHA CORP	N/A

APPL-NO: JP05198068

APPL-DATE: August 10, 1993

INT-CL (IPC): B01D053/94, B01D053/86, B01J029/076, B01J037/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a denitration agent enhanced in denitration efficiency and keeping high denitration efficiency over a long period of time by supporting a metal having catalytic action in denitration reaction on zeolite having manganese supported thereon.

CONSTITUTION: Zeolite is washed with pure water and subsequently washed with an aq. sodium chloride soln. and again washed with pure water to be dried to remove impurities from the surface and interior of zeolite. Next, the zeolite is immersed in an aq. manganese chloride soln. and sufficiently washed with pure water to be dried. Further, this impregnated zeolite is immersed in an aq. chromium nitrate soln. and washed with pure water to be dried. As mentioned above, by supporting a plurality of catalytic metals on zeolite, high denitration efficiency can be kept.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-47232

(43)公開日 平成7年(1995)2月21日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 01 D 53/94

53/86

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

53/86

ZAB

B 01 J 29/076

ZAB A 9343-4G

B 01 D 53/ 36

102 C

ZAB

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平5-198068

(22)出願日

平成5年(1993)8月10日

(71)出願人 000006105

株式会社明電舎

東京都品川区大崎2丁目1番17号

(72)発明者 田村 達利

東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会  
社明電舎内

(72)発明者 中島 義雄

東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会  
社明電舎内

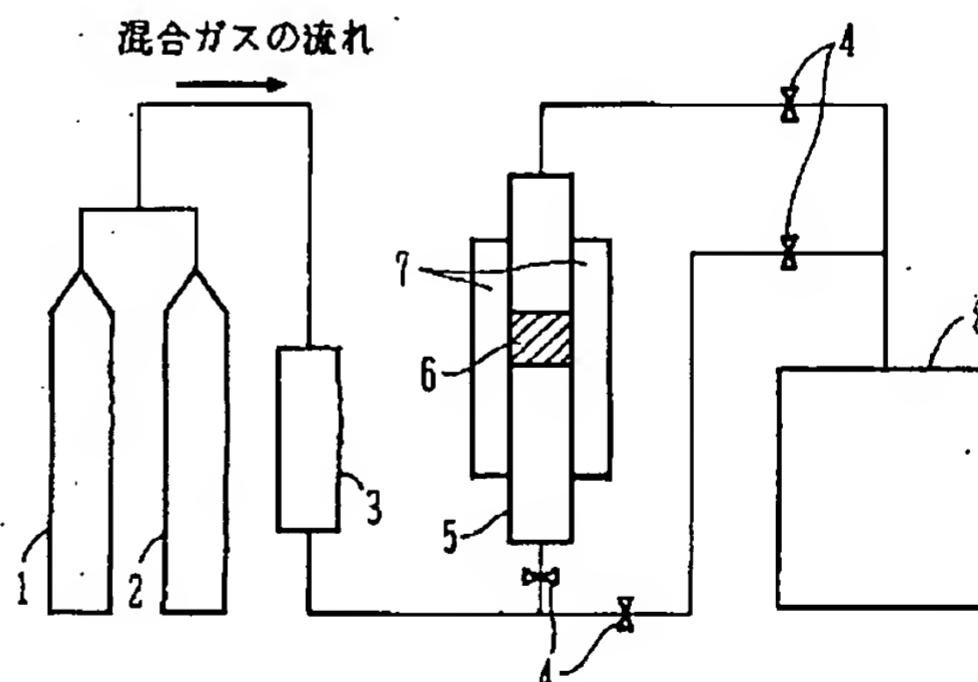
(74)代理人 弁理士 志賀 富士弥 (外1名)

(54)【発明の名称】 脱硝剤及び脱硝剤の製造方法

(57)【要約】

【目的】 脱硝率が高く、かつ脱硝作用が得られる温度範囲が広い脱硝剤を提供する。

【構成】 マンガンを担持するゼオライトに、脱硝反応に対する触媒活性を有する金属を担持させる。好ましくはマンガンを担持するゼオライトに鉄、クロム等を少なくとも一種以上担持させる。



1..NO (1000 (ppm)) / N<sub>2</sub>ガス

2..O<sub>2</sub>ガス

3..流量調整器

4..ガス方向切替スイッチ

5..石英管

6..脱硝剤

7..ヒーター

8..NO<sub>x</sub>濃度分析計

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 マンガンを担持するゼオライトに、脱硝反応に対する触媒作用を有する金属を担持させたことを特徴とする脱硝剤。

【請求項2】 請求項1記載の脱硝剤において、前記金属としてクロム及び/又は鉄を用いることを特徴とする脱硝剤。

【請求項3】 クロムを含有する溶液及び/又は鉄を含有する溶液にマンガンを担持するゼオライトを浸漬することにより、前記クロム及び/又は鉄を前記ゼオライトに担持させることを特徴とする脱硝剤の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はNO<sub>x</sub>除去技術に関し、特に内燃機関の排煙等のNO<sub>x</sub>含有ガスからNO<sub>x</sub>を除去する技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、NO<sub>x</sub>処理技術は例えば排煙脱硝技術として実用化されている。この排煙脱硝方法は乾式法と湿式法とに大別され、このうち最も進んでいるのは乾式法の一一種である選択接触還元法である。この主反応を以下に示す。

【0003】  $4\text{NO} + 4\text{NH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{N}_2$   
この反応は還元剤としてアンモニアを還元剤として使用しており、酸素が共存しても選択的にNO<sub>x</sub>と反応するので、ディーゼル機関の排気ガス等の処理に使用される。この場合、触媒としてPt等の貴金属系やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等に担持させた各種金属酸化物等が使用される。前記選択接触還元法は、簡単なシステムでNO<sub>x</sub>を処理することができるので高脱硝率が得られる。しかもNO<sub>x</sub>を無害なN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oとに分解できるので、廃液処理が不要となる等の利点を有する。

【0004】 しかし、この方法にては有害で危険なアンモニアガスを使用するので、その取り扱いに注意を必要とし、また排気ガス中のNO<sub>x</sub>以外の成分で還元触媒が劣化してしまうので触媒交換の作業が必要となり、特に高価な貴金属系の触媒を使用する場合は経済的に不利となる。

【0005】 また、高温においては触媒成分の焼結が進行する等の不都合が生じ、低温においてはアンモニアが水分またはSO<sub>x</sub>と反応するので硫安等の塩が触媒表面に生成されて脱硝率が低下する。従って、使用温度範囲が320~450°Cに制限されてしまう。

【0006】 このように、上記アンモニアを用いる方法においては問題点も多いので現在、他の脱硝方法の研究が行われており、特に直接分解法が注目されてきている。

【0007】 この直接分解法はNO<sub>x</sub>の最も理想的な除去方法であり、近年Cu-ZSM-5ゼオライトやペロブスカイト型複合化合物等の触媒が見いだされてきてい

る。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、この直接分解方法においては最も高活性なCu-ZSM-5を触媒としても、排気ガス中のSO<sub>x</sub>あるいはH<sub>2</sub>Oによって触媒性能が劣化して脱硝率が低下してしまい、長期にわたって高い脱硝率を得ることは非常に困難である。

【0009】 本発明は上記背景の下になされたものであり、脱硝率が高く、かつその高い脱硝率を長期にわたって維持することができる脱硝剤を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段及び作用】 上記課題を解決するため、請求項1記載の発明は、マンガンを担持するゼオライトに、脱硝反応に対する触媒作用を有する金属を担持させたことを特徴とする脱硝剤を提供する。

【0011】 請求項2記載の発明は、請求項1記載の脱硝剤において、前記金属としてクロム及び/又は鉄を用いることを特徴とする脱硝剤を提供する。

【0012】 請求項3記載の発明は、クロムを含有する溶液及び/又は鉄を含有する溶液にマンガンを担持するゼオライトを浸漬することにより、前記クロム及び/又は鉄を前記ゼオライトに担持させることを特徴とする脱硝剤の製造方法を提供する。

【0013】 ゼオライトを触媒活性を有する金属を含有する溶液に浸漬すると、ゼオライト中の成分と金属とが部分的にイオン交換され、ゼオライトに金属が担持されて脱硝剤が得られる。この金属を含有する溶液としては例えば金属の塩溶液等が挙げられる。

【0014】 通常、このようにゼオライトに触媒活性を有する金属（触媒金属）を担持させた脱硝剤においては、ゼオライトに單一種の金属を担持させている。

【0015】 また、例えば導電率の高い金属の合金は、もとの各金属の導電率より低くなってしまう等の例に示されるように、一般に必ずしも複数の金属を組み合わせることによって元の金属をそれぞれ単独で用いた場合より良好な特性が得られるとは限らず、逆に特性が悪くなることもある。

【0016】 しかし、本発明にてはゼオライトに複数の触媒金属を担持させることにより、金属を単体で用いる場合よりも良好な特性が得られることが確認された。

【0017】 通常、触媒金属種によって触媒活性が得られる温度範囲は事なる。例えばFeを触媒金属とするとき、300°C以上での高温域にて高い触媒活性が得られるが、低温域では触媒活性は低い。

【0018】 本発明のようゼオライトに複数の触媒金属を担持させた脱硝剤においては、互いの触媒活性が相殺されることではなく、逆にその触媒活性が得られる温度範囲は各金属を単独でゼオライトに担持して得られる脱硝剤において触媒活性が得られる温度範囲の和となる。

【0019】更に、このように複数の金属を担持させることによる相乗作用によって、各触媒金属を単独でゼオライトに担持して得られる脱硝剤よりも高い脱硝率が得られるという予期し難い作用が得られた。

【0020】尚、担持母材であるゼオライトとして好ましくはNaY型ゼオライト、HY型ゼオライト、Na型モルデナイト、H型モルデナイト、A型ゼオライト、X型ゼオライト等が挙げられ、これらいずれのゼオライトにおいても良好な脱硝作用が得られる。本明細書にては上記各種ゼオライト、及びその他の種類のゼオライトを一括してゼオライトと記載する。

【0021】また、脱硝効率はNO<sub>x</sub>と脱硝剤との接触面積に従って高くなるので、脱硝剤の形状は表面積が大きいものであることが望ましく、例えばハニカム構造とする。

【0022】ゼオライトに金属を担持させる方法としては種々の方法があるが、好ましくはこのゼオライトを所定の濃度の金属を含有する溶液（例えば金属の塩溶液）中に浸漬し、ゼオライトの細孔中に上記金属が十分に拡散したことを確認した後にそのまま溶液を蒸発させるとか、または浸漬したゼオライトを引き上げて溶液中から取り出し、次にゼオライト中に含まれる水分を除去することにより金属の担持を行う。尚、本明細書にてはゼオライトと金属とを一体化（物理的、化学的を問わず）することを担持すると記載する。

【0023】金属は拡散によってゼオライト細孔中へ入り込んで部分的にイオン交換されることにより担持されると考えられ、従ってゼオライトを金属を含有する溶液中に浸漬する場合、その浸漬時間はゼオライト細孔中に金属が十分に拡散しうるものであればよく、金属種によるが例えれば12時間程度とする。

【0024】この際金属の拡散が十分であれば含浸時間を短くすることも可能であり、更に含浸時間を12時間以上としてもゼオライトの変質等はないので、含浸時間を12時間以上にしても問題はない。

【0025】上記金属を含有する溶液としては、上記イオン交換が十分に行われるものであれば特に限定はないが、好ましくは金属の硝酸塩、硫酸塩、塩化塩等の各溶液が挙げられる。

【0026】

【実施例】本実施例においてはNaを含有するゼオライトを担持対象となる金属の塩溶液に含浸させ、ゼオライトの組成成分と金属塩とを置換させて金属担持ゼオライトを得た。

【0027】ゼオライトに金属を担持させることで、ゼオライトの有する窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を窒素(N<sub>2</sub>)と酸素(O<sub>2</sub>)とに分離させる性能を向上させる。

【0028】このような金属を担持させたゼオライトにおいては、含浸を行う際の担持金属塩水溶液によって固有の触媒活性を示す温度範囲が異なってくる。

【0029】従って、複数の金属をゼオライトに担持することによって広範囲の温度条件下にて高い脱硝性能を維持できる触媒を作成することを試みた。併せて、複数種の金属を担持させたゼオライトと各金属を単独で担持させたゼオライトと脱硝性能を比較し、複数種の金属を担持させることによる相乗効果を検討した。

【0030】本実施例にては図1に示す脱硝試験装置を用いて各脱硝剤試料の脱硝率の測定を行った。

【0031】この図においては1はNO(1000(ppm))／N<sub>2</sub>ガス供給部、2はO<sub>2</sub>ガス(10%)供給部、3は流量調整器、4はガス方向切換スイッチ、5は石英管（脱硝装置本体）6は脱硝剤、7はヒーター、8はNO<sub>x</sub>濃度分析計である。

【0032】NO/N<sub>2</sub>ガス供給部1から供給されるNOガス及びO<sub>2</sub>ガス供給部から供給されるO<sub>2</sub>ガスの混合ガスは流量調整器3によってその流量を調節された後に石英管入り口にてガス方向切換スイッチ4を通じて内径4.2(mm)の石英管5及びNO<sub>x</sub>濃度分析計8にそれぞれ流入する。尚、混合ガスのSV値は2000(h<sup>-1</sup>)とした。

【0033】石英管5内には70(g)の脱硝剤6が設置されており、また石英管5の外周にはヒーター7が設けられていて石英管内の温度を一定に保持できる構成となっている。本実施例においてはこのヒーター7によって脱硝時の温度条件を200, 300, 400(°C)とした。

【0034】石英管5内に流入した混合ガスは脱硝剤6によって脱硝された後にガス方向切換スイッチ4を通じて石英管出口にてNO<sub>x</sub>濃度分析計8に流入する。

【0035】NO<sub>x</sub>濃度分析計8にては上記のように供給される脱硝前のNO<sub>x</sub>濃度及び脱硝後のNO<sub>x</sub>を測定する。これらの値から脱硝率を測定した。尚、脱硝率は下式によって求めた。

【0036】

【数1】脱硝率=100×(入口NO<sub>x</sub>濃度-出口NO<sub>x</sub>濃度)/入口NO<sub>x</sub>濃度

上記脱硝試験装置を用いて、各実施例においてゼオライトに各種金属を担持させて得られる脱硝剤の脱硝性能を調べた。

【0037】また、脱硝剤として使用する構造強化材含有ゼオライトの形状は特に限定されないが、NO<sub>x</sub>含有ガスとの接触面積が大きい形状が好ましい。各実施例にてはペレットタイプの形状とした。

【0038】第1実施例（マンガン及びクロムを担持した脱硝剤）

まず、担体のゼオライトとしてNaY型ゼオライト（東ソ一製、HSZ-320NAA）100(g)を純水で洗浄し、濃度0.1(mol/l)の塩化ナトリウム(NaCl)水溶液で洗浄した後に、再度純水で洗浄して乾燥させ、ゼオライトの表面及び内部の不純物を除去した。

【0039】このゼオライトを濃度0.1(mol/l)の塩化マンガン( $MnCl_2$ )水溶液300(cc)の中に12時間浸漬した後に純水にて十分に洗浄し、120(°C)で3時間乾燥して自然冷却させる。

【0040】更に、このゼオライトを同様の方法で0.1(mol/l)の硝酸クロム [ $Cr(NO_3)_3$ ] 水溶液300(cc)を用いて浸漬し、純水で洗浄した後に乾燥、自然冷却を行って脱硝剤を得た。この脱硝剤を実施例1とする。

【0041】次に、ゼオライトにマンガンのみを担持させた脱硝剤、及びゼオライトにクロムのみを担持させた脱硝剤を製造した。

【0042】まず、実施例1と同様に、担体のゼオライトとしてNaY型ゼオライト(東ソー製、HSZ-320NAA)100(g)を純水で洗浄し、濃度0.1(mol/l)の塩化ナトリウム(NaCl)水溶液で洗浄した後に、再度純\*

\*水で洗浄して乾燥させ、ゼオライトの表面及び内部の不純物を除去した。

【0043】このゼオライトを濃度0.1(mol/l)の塩化マンガン水溶液300(cc)の中に12時間浸漬した後に純水にて十分に洗浄し、120(°C)で3時間乾燥して自然冷却させて脱硝剤を得た。これを比較例aとする。

【0044】更に、比較例aにおいて、濃度0.1(mol/l)の塩化マンガンに代えて濃度0.1(mol/l)の硝酸クロムを用い、他は同様にして比較例1を製造した。

10 【0045】実施例1、比較例a、1の各脱硝剤について、温度条件を200(°C)、300(°C)、400(°C)として図1の脱硝試験装置によって脱硝率を測定した。その結果を表1及び図2に示す。

【0046】

【表1】

試験項目	金属塩水溶液の種類	温度別脱硝率(%)		
		200°C	300°C	400°C
実施例1	$MnCl_2 \cdot Cr(NO_3)_3$	51	54	47
実施例a	$MnCl_2$	20	50	28
実施例1	$Cr(NO_3)_3$	44	44	36

【0047】図2において、L1は実施例1、L2は比較例a、L3は比較例1の特性をそれぞれ示す。

【0048】MnとCrとを担持させることによる相乗作用が得られないといふとすると、脱硝率は比較例a、1の大きいほうの値をとる。この場合、実施例1の脱硝剤の脱硝率は、図2のグラフの中央部においては比較例1のグラフ(L3)に一致し、その他の部分については比較例aのグラフ(L2)に一致する。

【0049】しかし、表1及び図2に示されるように、Mn及びCrを担持させた脱硝剤(実施例1)は、ゼオライトに単一種の金属を担持させた脱硝剤(比較例a、1)よりも脱硝率が常に高くなっている。従って、実施例1の脱硝剤においてはMnとCrの両方を担持させたことによる相乗作用によって高い脱硝率が得られていることがわかる。

【0050】また、触媒活性が得られる温度範囲は、 $Cr(NO_3)_3$ 水溶液を用いてCrを単独で担持させた脱硝剤は100(°C)～300(°C)、 $MnCl_2$ 溶液を用いてMnを単独で担持させた脱硝剤は200～400(°C)であり、Cr、Mnを共に担持する脱硝剤においても100～400(°C)という広い温度範囲にて触媒活性が得られてい

※る。

【0051】第2実施例(マンガン及び鉄を担持した脱硝剤)

実施例1の脱硝剤の製造方法において、濃度0.1(mol/l)の硝酸クロム水溶液300(cc)に代えて濃度0.1(mol/l)の硝酸鉄 [ $Fe(NO_3)_3$ ] を用い、他は実施例1と同様にして脱硝剤を得た。これを実施例2とする。

【0052】次に、ゼオライトにマンガンのみを担持させた脱硝剤、及びゼオライトに鉄のみを担持させた脱硝剤を製造した。このゼオライトにマンガンのみを担持させた脱硝剤としては比較例aをそのまま用いた。

【0053】更に、比較例aにおいて、濃度0.1(mol/l)の硝酸マンガンに代えて濃度0.1(mol/l)の硝酸鉄を用い、他は同様にして比較例2を製造した。

【0054】実施例2、比較例a、2の各脱硝剤について、温度条件を200(°C)、300(°C)、400(°C)として図1の脱硝試験装置によって脱硝率を測定した。その結果を表2及び図3に示す。

【0055】

【表2】

試験項目	金属塩水 溶液の種類	温度別脱硝率 (%)		
		200°C	300°C	400°C
実施例 2	MnCl <sub>2</sub> ·Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	55	62	63
実施例 a	MnCl <sub>2</sub>	20	50	28
実施例 2	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	26	56	57

【0056】図3において、L4は実施例2、L5は比較例a、L6は比較例2の特性をそれぞれ示す。

【0057】MnとFeとを担持させたことによる相乗作用が得られないとすると、脱硝率は比較例a、2の大きいほうの値をとる。この場合、実施例2の脱硝率は、図2においてA点までは比較例aのグラフ(L5)に一致し、A点から先は比較例2のグラフ(L6)に一致する。

【0058】しかし、表2及び図3に示されるように、Mn及びFeを担持させた脱硝剤(実施例2)は、ゼオライトに単一種の金属を担持させた脱硝剤(比較例a, 2)よりも脱硝率が常に高くなっている。従って、実施例2の脱硝剤においてはMnとFeの両方を担持させたことによる相乗作用によって高い脱硝率が得られていることがわかる。

【0059】また、触媒活性が得られる温度範囲は、MnCl<sub>2</sub>水溶液を用いてMnを単独で担持させた脱硝剤は100°C~400°C、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液を用いてFeを単独で担持させた脱硝剤は300~600°Cであるが、Fe、Mnを共に担持する脱硝剤においては100~600°Cという広い温度範囲にて触媒活性が得られている。

【0060】以上説明したように、各実施例においてゼオライトに担持させる金属はそれぞれ温度特性が異なり、低温または高温で触媒活性を示す。このような金属を複数組み合わせて担持させることにより、広い温度範囲で触媒活性を得ることができ、脱硝性能に優れた脱硝剤を得ることができる。

【0061】尚、上記各実施例にてはゼオライトに担持させる金属種を2種としたが、3種類以上の金属をゼオライトに担持することもできる。また、脱硝剤に必要とされる温度特性を有する脱硝剤を得ることもできる。

【0062】例えば、広い温度範囲で安定した脱硝率を得ることが望ましい場合にはMnとCrとをゼオライトに\*

\* 担持させることにより安定した脱硝率を有する脱硝剤が得られる。また、高温にて特に高い脱硝率を得ることが望ましい場合にはMnとCoとを担持させた脱硝剤を製造することにより、高温域にては100(%)に近い脱硝率を有する脱硝剤を得ることができる。

【0063】また、各触媒金属を担持させる際にゼオライトを含浸させる溶液中の金属濃度を調整することにより、脱硝率等を適宜調整することも可能である。

【0064】

【発明の効果】本発明においては、複数の触媒金属をゼオライトに担持させることにより、ゼオライトにもとの金属を単独で担持させた脱硝剤よりも高い脱硝率を得ることができる。

【0065】また、触媒活性が得られる温度範囲も元の金属をそれぞれ単独で担持させた脱硝剤の和となるうえ、脱硝率も高くなる。

【0066】更に、担持させる金属種を適宜選定することにより、所望の温度範囲で触媒活性有する脱硝剤を得ることができ、使用環境に応じた脱硝性能を有する脱硝剤を製造することもできる。

【図面の簡単な説明】

30 【図1】本発明の一実施例に係る脱硝装置の説明図。

【図2】各脱硝剤における脱硝率を表すグラフ。

【図3】各脱硝剤における脱硝率を表すグラフ

【符号の説明】

1…NO (1000(ppm)) / N<sub>2</sub>ガス供給部

2…O<sub>2</sub>ガス (10%) 供給部

3…流量調整器

4…ガス方向切換スイッチ

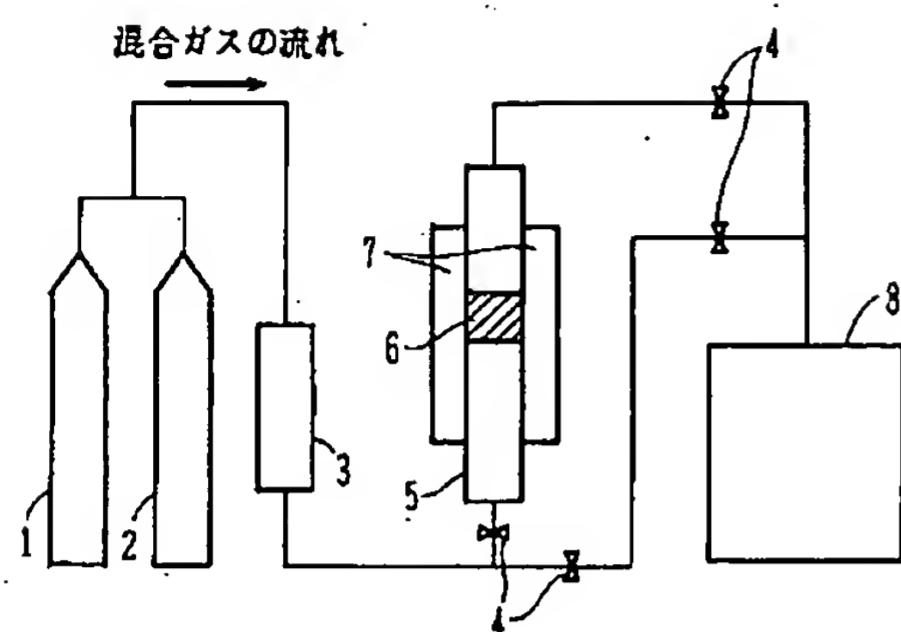
5…石英管 (脱硝装置本体)

6…脱硝剤

40 7…ヒーター

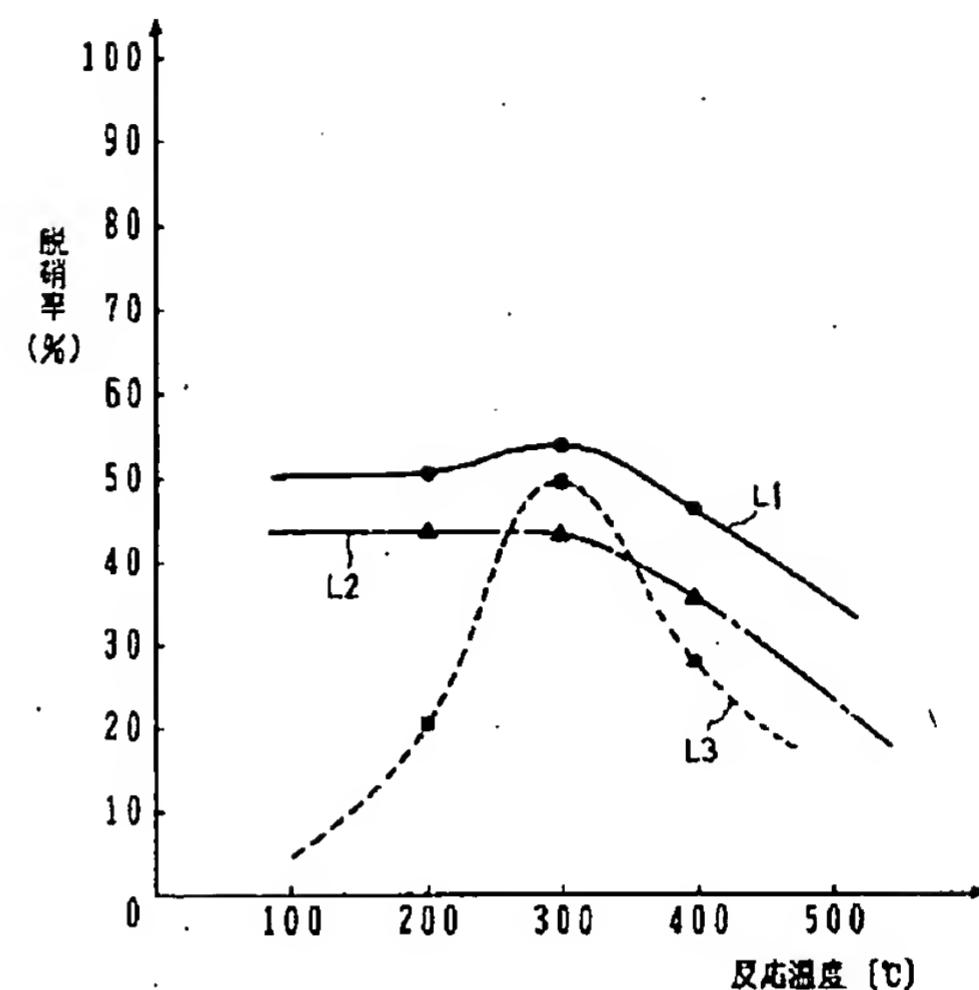
8…NO<sub>x</sub>濃度分析計

【図1】

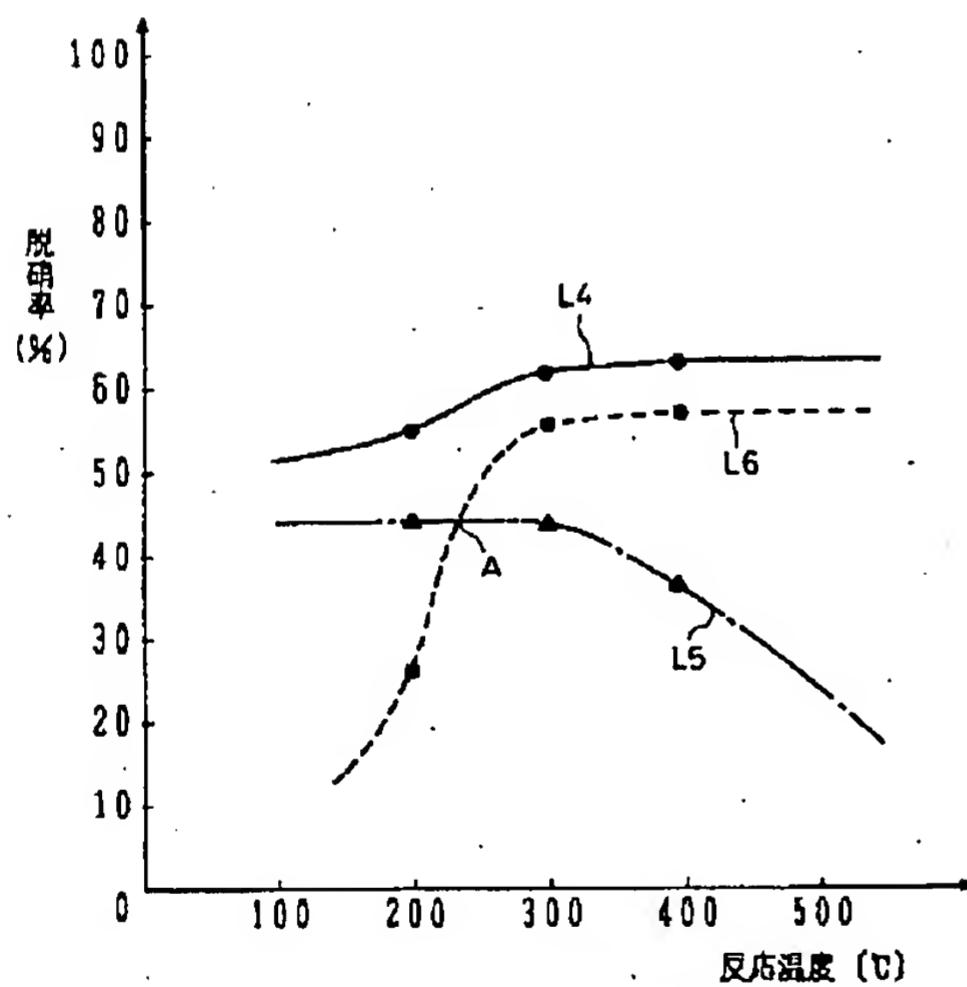


1…NO (1000 (ppm)) / N<sub>2</sub>ガス  
 2…O<sub>2</sub>ガス  
 3…流量調整器  
 4…ガス方向切替スイッチ  
 5…石英管  
 6…脱硝剤  
 7…ヒーター  
 8…NO<sub>x</sub>濃度分析計

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

B 01 J 37/02

識別記号 序内整理番号

101 Z 8017-4G

F I

技術表示箇所